

DIALOG(R) File 351:Derwent PI
(c) 2001 Derwent Info Ltd All rts. reserv.

009018322 **Image available**
WPI Acc No: 1992-145668/199218
XRAM Acc No: C92-067366
XRPX Acc No: N92-108967

**Organic electroluminescent element - comprises aminoquinoline complex
where the steric structure of aminoquinoline is facial and meridional**

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4085388	A	19920318	JP 90197869	A	19900727	199218 B
JP 2902745	B2	19990607	JP 90197869	A	19900727	199928

Priority Applications (No Type Date): JP 90197869 A 19900727

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4085388	A		5		
JP 2902745	B2		5	C09K-011/06	Previous Publ. patent JP 4085388

Abstract (Basic): JP 4085388 A

Element comprises an aminoquinoline complex where the steric structure of the aminoquinoline is facial and meridional. The number of mols. having the facial structure are larger than the number of mols. having the meridional structure.

USE/ADVANTAGE - The element shows high brightness and long life. The element is used for a thin plate display, back light of LC display and panel light source.

In an example, a facial structure rich tris(8-quinolinol)aluminum (facial-rich Alq3) was synthesised by refluxing meridional rich tris(8-quinolinol)aluminum (meridional-rich Alq3) obtd. by an unusual synthetic method in acetone for 3 days. EL element made of the facial-rich Alq3 showed brightness of 1000 Cd/m2 and life time (till time to half intensity of initial brightness) of 1500 hr cf. 1000 Cd/m2 and 50 hr. respectively for an element made of meridional-rich Alq3 used as the above.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-85388

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 K 11/06
G 09 F 9/00
H 05 B 33/14

識別記号

3 3 6 H

庁内整理番号

Z 7043-4H
H 6447-5G
8815-3K

⑭ 公開 平成4年(1992)3月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 有機エレクトロルミネッセンス素子

⑯ 特 願 平2-197869

⑰ 出 願 平2(1990)7月27日

⑱ 発 明 者 森 享 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内
⑱ 発 明 者 佐 野 健 二 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内
⑱ 発 明 者 浦 野 妙 子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内
⑲ 出 願 人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
⑳ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス素子

2. 特許請求の範囲

発光物質としてアミノキノリン錯体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記アミノキノリン錯体の立体構造がフェイシャル構造とメリジナル構造とからなり、フェイシャル構造を有する分子の数がメリジナル構造を有する分子の数よりも多いことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

(従来技術)

電界発光を利用したエレクトロルミネッセンス(以下、ELと略す)素子は、薄型平面ディスプレイ素子、液晶ディスプレイの背面光源、平面

光源などに用いられている。現在、実用に供されているEL素子は、蛍光体を分散させた発光層に交流電圧を印加して発光させる、いわゆる分散型EL素子である。分散型EL素子では、数10V、10kHz以上の交流電圧を印加する必要があるため、その駆動電源が、EL素子が組み込まれる小型パーソナルコンピュータなどの電子回路の雑音源となり、機器の本来の機能を阻害する原因となっている。

近年、発光層材料として有機化合物を用い、10V程度の低い直流電圧で駆動でき、従来の分散型EL素子と同等の輝度を有する有機EL素子が開発され、分散型EL素子の欠点を克服できる新たな素子として注目を集めている(C.V.Tang and S.A.VanSlyke, Appl. Phys. Lett., vol. 51, pp. 913-915(1987); 特開昭63-264629号公報)。有機EL素子においては、発光層に用いる有機化合物を変化させることにより、発光の色調を変化させることができる。に、分散型EL素子では困難であった、青色の発光を得ることも容易である。この

ように種々の利点を有するため、有機EL素子はフルカラー平面ディスプレイ素子として非常に有望である。

しかし、有機EL素子は、寿命が短いという重大な欠点を持っている。現在のところ、連続的に駆動させて初期の輝度を維持できる時間は、数100時間が限度である。また、平面ディスプレイへ応用する場合、素子の輝度を向上することも大きな課題である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は、高輝度で寿命の長い有機EL素子を提供することにある。

〔発明の構成〕

(課題を解決するための手段と作用)

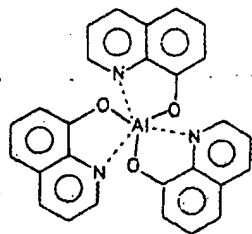
本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、発光物質としてアミノキノリン錯体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記アミノキノリン錯体の立体構造がフェイシャル構造とメリジオナル構造とからなり、フェイシャル構造を有する分子の数がメリジオナル構造を有

する分子の数よりも多いことを特徴とするものである。

本発明における有機EL素子は、透明基板上に、透明導電膜電極、発光層、及び金属膜電極が順次形成された構造を有している。透明基板としては例えばガラス基板が用いられる。透明導電膜電極の材料としては例えばインジウム・スズ酸化物(ITO)が用いられる。発光層の材料としては各種有機化合物が用いられる。発光層の構成は、正孔輸送層と電子輸送層(狭義の発光層)とを積層したものが一般的である。金属膜電極の材料としては各種の金属、合金が用いられる。透明導電膜電極、発光層、及び金属膜電極は、スパッタリング法や真空蒸着法(抵抗加熱方式、電子ビーム加熱方式)などの製膜法により、形成される。

このような構造を有する有機EL素子は、1対の電極からそれぞれ注入された電子と正孔とが発光層で再結合することによる発光現象を利用した素子であり、動作的には発光ダイオードと類似している。

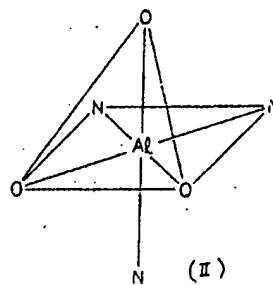
有機EL素子の発光材料としては、現在知られているもののうちでは、下記1式で表わされるアミノキノリン錯体すなわちトリス(8-キノリノール)アルミニウム(以下、Alq₃と略す)が最も実用性が高い。すなわち、Alq₃は、成膜性、電気伝導性、発光スペクトルなど、有機EL素子の発光材料に求められる条件を十分に満たしている。



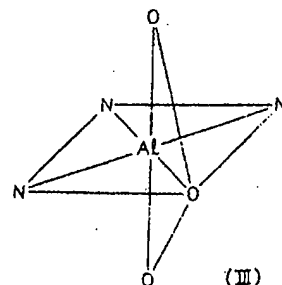
(I)

本発明者は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルなどの分析手法を用い、Alq₃の固体薄膜状態における立体構造を詳細に検討した結果、以下のような結論に達した。Alq₃は、オキシン分子とアルミニウムとの配位状態の違いに応じて、下記式IIで示されるフェイシャル構造と、下

記式IIIで示されるメリジオナル構造という2つの異なる立体構造を持っている。これらの立体構造の違いが、EL素子の発光特性、寿命に大きく影響していることが判明した。



(II)



(III)

すなわち、フェイシャル構造では、Alq₃の対称性が高いため、非発光性遷移の原因となる振動モードが少なく、電極から注入された電子と正孔とが発光性の再結合を行う確率が高い。これに対して、メリジオナル構造では、フェイシャル構造よりも、非発光性遷移の原因となる振動モードの数が多いため、非発光性遷移のエネルギーは、熱の形で素子内部に放出され、素子の発熱をもたらす。素子の発熱は、Alq₃及び正孔輸送層として用

いられている有機化合物の酸化、結晶化による膜構造の変化などをもたらす、素子劣化の原因となる。したがって、フェイシャル構造のA₂q₃で成されるE₁素子は、メリジナル構造のA₂q₃で構成されるE₁素子と比較して、一定の投入エネルギーに対して高い輝度を実現することができる。逆に、一定輝度の発光条件下では投入エネルギーが少なくすむため、素子の発熱に起因する劣化が少なく、寿命の点でも有利である。

(実施例)

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

最初に、発光層材料として用いられるフェイシャル構造を有する分子の数がメリジナル構造を有する分子の数よりも多いA₂q₃の合成法、及びその同定結果について説明する。

フェイシャル構造を多く含む(以下、fac-richと略す) A₂q₃の調製

通常のA₂q₃の合成法によりメリジナル構造を多く含む(以下、mer-richと略す) A₂q₃

帰属を決定することは困難であるが、fac-rich A₂q₃では7.2ppm付近に鋭いピークが現われる。

E₁素子の作製

第1図に本実施例で作製した直流駆動有機E₁素子の構造を示す。透明基板1上に、透明導電膜電極2、正孔輸送層3、電子輸送層4、金属膜電極5が順次積層されてE₁セルが構成されている。本実施例においては、このようなE₁セルは以下のようにして作製された。

透明基板としてガラス基板を用い、このガラス基板を有機溶剤により脱脂洗浄しておいた。透明導電膜電極材料としてインジウム・スズ酸化物(ITO)を用いた。ガラス基板上に、スパッタリング法により、平均膜厚300nmのITO薄膜を形成した。更に、ランプ加熱により、真空中300℃で30分間熱処理して、膜抵抗を50Ω/□に調整した。

正孔輸送層材料としては、下記IV式で表わされるジアミン化合物を用いた。ITO電極上に、抵抗加熱真空蒸着法により、膜厚100nmのジアミン

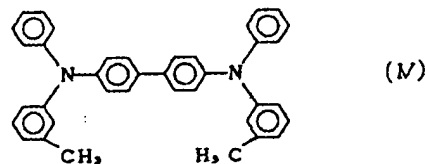
を合成した。このmer-rich A₂q₃ 1gを5.00ccのアセトンに溶解し、3日間還流した。溶液を濃縮し結晶を生成させた。結晶はmer-rich A₂q₃よりも緑色がかっていた。

同定

KRS-5板上に、蒸着法により、得られた結晶の薄膜を形成した。この薄膜の遠赤外透過スペクトルを測定した結果を第2図に示す。第2図において、400~420cm⁻¹のピークは、E、A₁の振動モードであり、C_{3v}の対称性を示すフェイシャル構造A₂q₃のA₂-O伸縮振動に帰属される。440~480cm⁻¹のピークは、A_{1g}、B_{2g}、A_{1g}の振動モードであり、C_{2v}の対称性を示すメリジナル構造A₂q₃のA₂-O伸縮振動に帰属される。それぞれのピーク比から、このスペクトルは、fac-rich A₂q₃のものであることがわかる。

第3図にmer-rich A₂q₃とfac-rich A₂q₃とのプロトンNMRスペクトルを示す。いずれも両方の立体構造が混在している試料であるため、

化合物の薄膜を形成した。蒸着時のポート温度は、予備実験により決定された、ジアミン化合物の熱分解が生じない温度を採用した。また、水晶振動子式膜厚モニターにより監視しながら、蒸着ポートに通電する時間を調整することにより、ジアミン化合物薄膜の膜厚を制御した。



電子輸送層材料としては、前述した方法で合成されたfac-rich A₂q₃を用いた。正孔輸送層上に、前記と同様に、抵抗加熱真空蒸着法により、膜厚100nmのfac-rich A₂q₃の薄膜を形成した。

金属膜電極材料としては、Mg-Ag合金(Mg/Ag=1/10)を使用した。この合金のペレットを蒸発源とし、所定形状のマスクを用いて電子ビーム蒸着法により、膜厚300nm、面積4

$\times 4 \text{ mm}^2$ の薄膜電極を形成した。この際、蒸発源を収容したルツボには、アルミ製のカバーを設け、電子銃であるフィラメントからの輻射熱が有機膜に達するのを防止した。

有機膜及び金属膜電極は、スパッタ槽、抵抗加熱蒸着槽、電子ビーム蒸着槽を連結した製膜装置を用いて形成し、一連の工程の間に、素子を外気に触れさせることなく各真空槽を移動させた。このように素子を外気にさらさないようにすれば、有機膜の酸化、膜へのゴミの付着など、素子特性を劣化させる要因を除去する点で有利である。

比較のために、電子輸送層材料として mer-rich A β q γ を用いた以外は、前記と全く同様にして ELセルを作製した。

以上のようにして作製された各 ELセルについて、気温 25℃、相対湿度 50% において、1丁0電極側を正、金属電極側を負として電圧を印加し、発光特性を測定した。測定内容は、10Vを印加した発光時の電流、輝度計により測定した電圧印加直後の発光輝度、及び発光輝度が通電開始時の半

分になる時間で定義される寿命である。これらの結果を表1に示す。

表 1

	電 流 (mA)	輝 度 (Cd/m ²)	寿 命 (時間)
実施例	1.0	1000	1500
比較例	2.5	1000	50

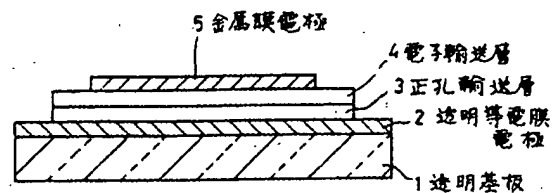
〔発明の効果〕

以上詳述したように本発明によれば、輝度が高く、かつ寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

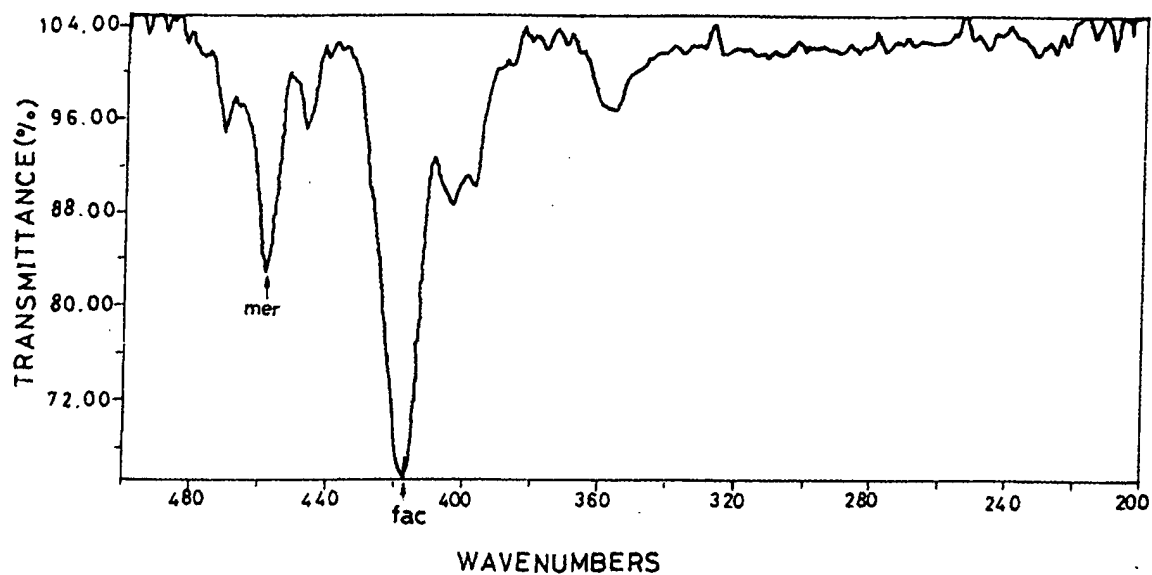
第1図は本発明の実施例における有機エレクトロルミネッセンス素子の構成を示す図、第2図は本発明の実施例における fac-rich A β q γ の遠赤外透過スペクトルを示す図、第3図は本発明の実施例における fac-rich A β q γ 、及び mer-rich A β q γ のプロトン NMR スペクトルを示す図である。

1…透明基板、2…透明導電膜電極、3…正孔輸送層、4…電子輸送層、5…金属膜電極。

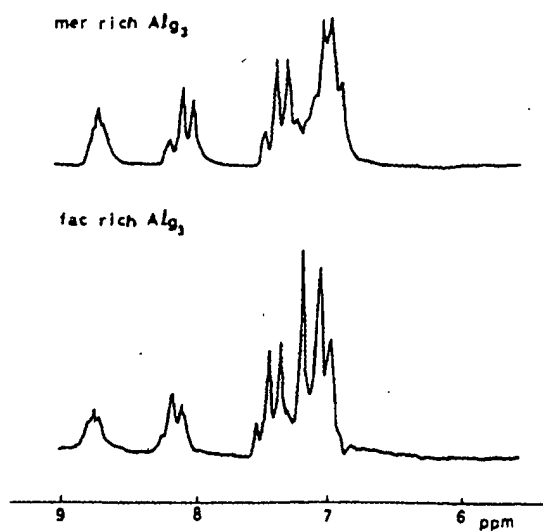


第1図

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第 2 図



第 3 図

THIS PAGE BLANK (USPTO)